

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT / IB 04 / 03437  
24 NOV 2004

REC'D 24 NOV 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年10月23日

出願番号  
Application Number: 特願2003-363579  
[ST. 10/C]: [JP 2003-363579]

出願人  
Applicant(s): 旭化成ケミカルズ株式会社

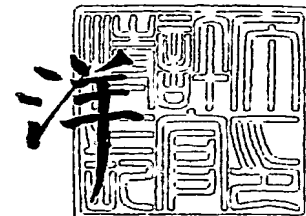
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3096139

【書類名】 特許願  
【整理番号】 X1031259  
【提出日】 平成15年10月23日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 B41M 5/30  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成ケミカルズ株式会社内  
長澤 俊明  
【氏名】  
【特許出願人】  
【識別番号】 303046314  
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社  
【代表者】 藤原 健嗣  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 228095  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

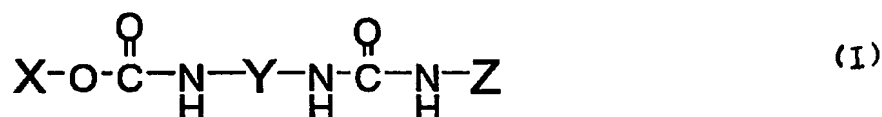
以下の a) 成分を液状媒体に分散した組成物において、a) 成分が加熱処理をほどこされたものである組成物。

a) 同一分子内にウレア基とウレタン基をそれぞれ一個以上有する一種類以上の化合物。

## 【請求項 2】

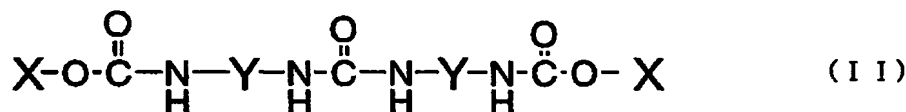
a) 成分のウレアウレタン化合物が下記式 (I) ~ (VI) のいずれかで示されるもののうちの 1 種以上である請求項 1 に記載の組成物。

## 【化 1】



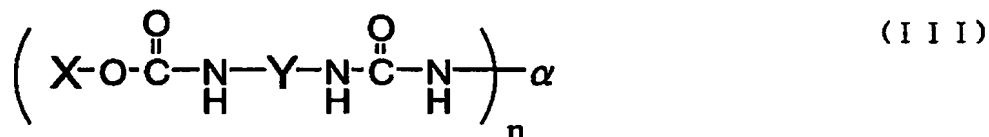
(ここに X、Y、Z は、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

## 【化 2】



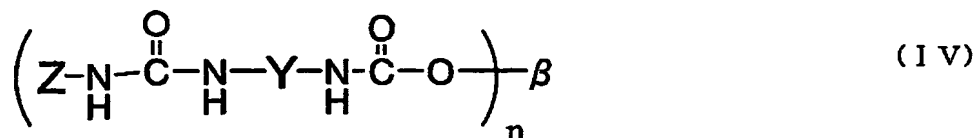
(ここに X、Y は、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

## 【化 3】



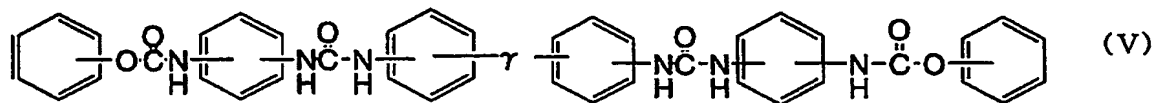
(ここに X、Y は、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。 $\alpha$  は 2 価以上の価数を有する残基を表し、 $n$  は 2 以上の整数を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

## 【化 4】



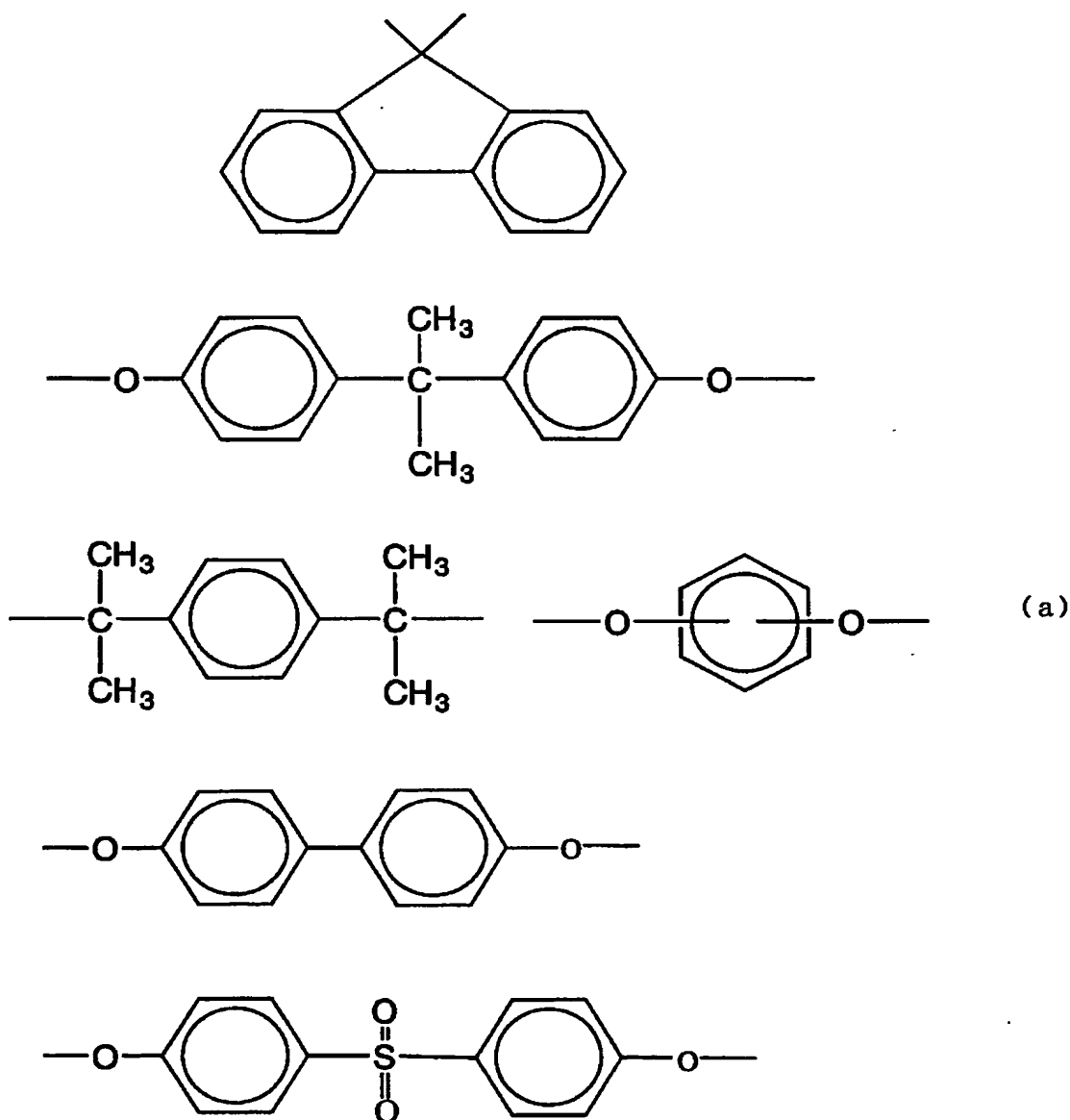
(ここに Z、Y は、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。 $\beta$  は 2 価以上の価数を有する残基を表し、 $n$  は 2 以上の整数を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

## 【化5】

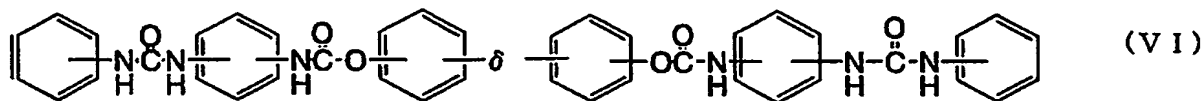


(ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良い。また、各残基は置換基を有していても良い。 $\gamma$ は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、式(a)のいずれか、又は存在しない場合を示す。 $n$ は1または2である。)

## 【化6】



## 【化 7】



(ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良い。また、各残基は置換基を有していても良い。 $\delta$ は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}(\text{COOR}_1)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CR}_2\text{R}_3-$ のいずれか又は存在しない場合を示す。 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ はアルキル基を表し、 $n$ は1または2である。)

## 【請求項 3】

a) 成分を含む分散液を40℃以上で加熱して得られた分散液を含有する請求項1または請求項2に記載の組成物。

## 【請求項 4】

a) 成分および以下の b) 成分を液状媒体に分散した組成物において、すくなくとも a)、b) 成分のいずれか一方が、加熱処理をほどこされたものである組成物。

b) ケイ酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、金属酸化物、金属水酸化物から選ばれる1種類以上の化合物

## 【請求項 5】

a) 成分のウレアウレタン化合物が、上記式 (I) ~ (VI) のいずれかで示されるもののうちの1種以上である請求項4に記載の組成物。

## 【請求項 6】

b) 成分がケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチル)ナトリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、水酸化マグネシウムから選ばれる一種以上である請求項4または請求項5に記載の組成物。

## 【請求項 7】

a) 成分を含む分散液を40℃以上で加熱して得られた分散液を含有する請求項4から請求項6のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 8】

b) 成分を含む分散液を40℃以上で加熱して得られた分散液を含有する請求項4から請求項6のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 9】

a) 成分を含む分散液を40℃以上で加熱して得られた分散液、および b) 成分を含む分散液を40℃以上で加熱して得られた分散液を含有する請求項4から請求項6に記載の組成物。

## 【請求項 10】

b) 成分の量が a) 成分100重量部に対し1重量部以上50重量部未満である請求項4から請求項9に記載の組成物。

## 【請求項 11】

請求項1から請求項10に記載の組成物を含有する発色層を支持体上に設けた記録材料。

## 【請求項 12】

記録材料が感熱記録材料である請求項11記載の記録材料。

【書類名】明細書

【発明の名称】分散体組成物および記録材料

【技術分野】

【0001】

本発明は、ウレアウレタン化合物及び無色または淡色の染料前駆体を含有する感熱発色剤塗工液の調製に用いられる、ウレアウレタン化合物含有組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、熱、圧力などの記録エネルギーを用いた化学的発色システムは数多く知られている。その中で、通常無色又は淡色の染料前駆体と該染料前駆体と接触して発色する顕色剤との2成分発色系からなる発色システムは古くから知られており、代表的なものとしては、圧力エネルギーを用いた感圧記録材料や、熱エネルギーを用いた感熱記録材料、光エネルギーを用いた感光記録材料等が挙げられる。

【0003】

近年、ファクシミリ、プリンター、レコーダー、などの各種情報機器において、熱エネルギーによって記録を行う感熱記録方式が多く採用されるようになった。これらの感熱記録材料は、白色度が高い、外観、感触が普通紙に近い、発色感度等の記録適性が良い等、多くの優れた特性を備えており、また感熱記録は、装置が小型、メンテナンスフリー、騒音の発生がないことなどの利点があり、計測用記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券等の自動券売機など広範囲の分野に用途を拡大してきた。中でも発色剤として、無色又は淡色の電子供与性染料前駆体（特にロイコ染料）とフェノール性化合物のような酸性顕色剤を用いるものは、該電子供与性化合物である染料前駆体の反応性が高く、電子受容性化合物である顕色剤と接触することにより、瞬間的に濃度の高い発色画像が得られる。しかし、その反面、得られた記録部分の発色画像は耐薬品性が劣ることから、プラスチックシートや消しゴムに含まれる可塑剤あるいは食品や化粧品に含まれる薬品に接触して、記録が消失しやすく、また、耐光性が劣ることから、比較的短期間の日光暴露で記録が退色し、さらには消失するなど、記録の保存安定性に劣るという欠点を有していた。

【0004】

これらの要求に応えるために顕色剤として、ウレアウレタン化合物が提案された（例えば特許文献1）。ウレアウレタン化合物は、イソシアナート化合物、ヒドロキシル化合物及びアミノ化合物を反応させて得られる生成物で、優れた画像保存性を有する顕色剤であるが、ウレアウレタン化合物及び無色または淡色の染料前駆体を含有する塗工液には、ビスフェノールA等の汎用の顕色剤を含有する塗工液と比較して塗工液の経時的な着色による白色度低下、その塗工液を塗布することにより作製した感熱記録材料の高湿度条件下での地肌被りが大きいという問題があった。

【特許文献1】国際公開番号W000/14058

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、ウレアウレタン化合物及び無色または淡色の染料前駆体を含有する塗工液の経時的白色度低下を改良するとともに、該塗工液を使用して作製した感熱記録材料の地肌被り、特に高湿度条件下での地肌被り（耐湿地肌被り）を改良できるウレアウレタン化合物を含有する分散体組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、前記課題を壊滅する為、鋭意研究を重ねた結果、ウレアウレタン化合物を含有する分散体組成物を作製するに際し、ウレアウレタン化合物に加熱処理を施す事、又はウレアウレタン化合物若しくは着色抑制剤としてケイ酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、金属酸化物、金属水酸化物から選ばれる1種類以上の化合物に加熱処理を施す事により

、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち本発明とは以下の通りである。

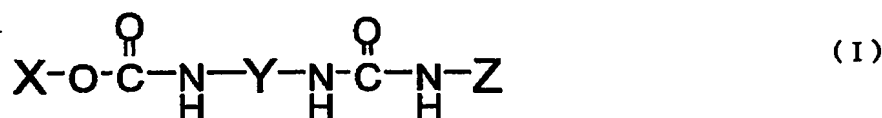
第1の発明は、以下のa)成分を液状媒体に分散した組成物において、a)成分が加熱処理をほどこされたものである組成物である。

a) 同一分子内にウレア基とウレタン基をそれぞれ一個以上有する一種類以上の化合物。

第2の発明は、a)成分のウレアウレタン化合物が下記式(I)～(VI)のいずれかで示されるもののうちの1種以上である発明1の組成物である。

【0008】

【化1】

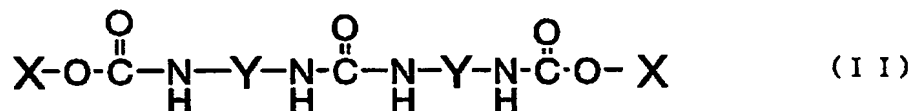


【0009】

(ここにX、Y、Zは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

【0010】

【化2】

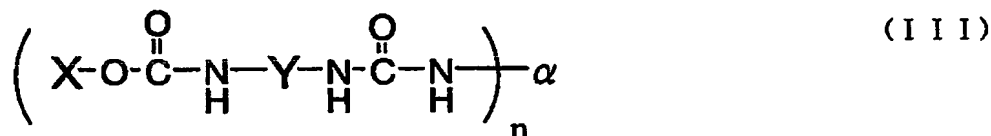


【0011】

(ここにX、Yは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

【0012】

【化3】

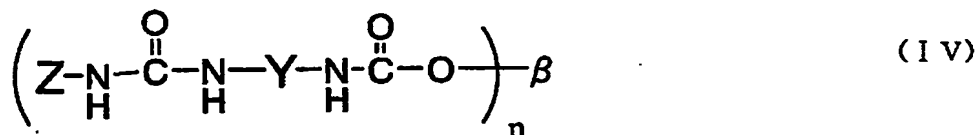


【0013】

(ここにX、Yは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。 $\alpha$ は2価以上の価数を有する残基を表し、 $n$ は2以上の整数を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

【0014】

【化4】

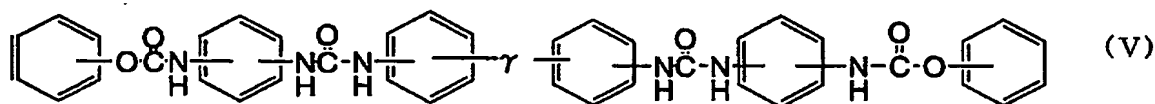


【0015】

(ここに Z、Y は、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。β は 2 価以上の価数を有する残基を表し、n は 2 以上の整数を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

【0016】

【化5】



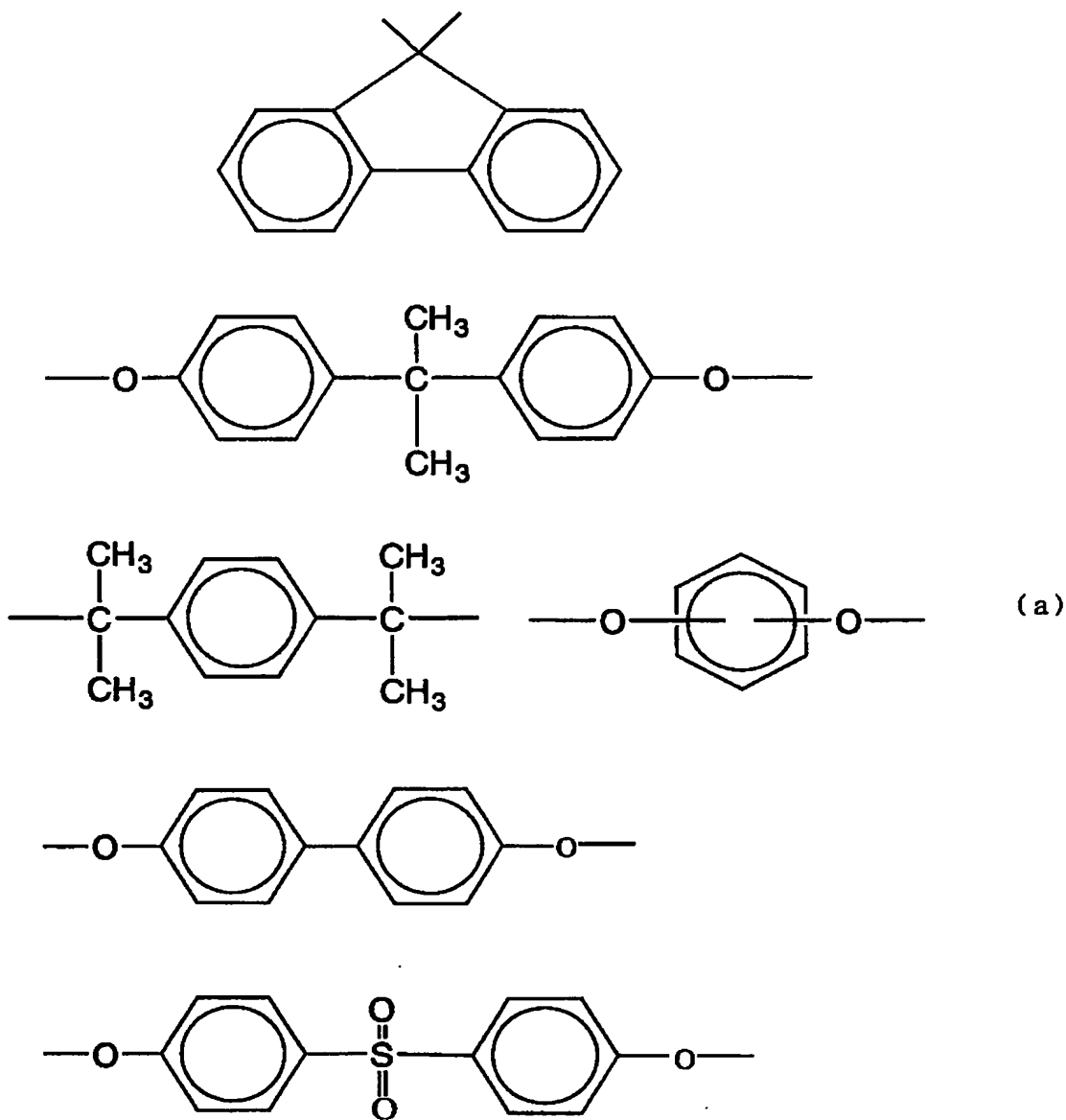
【0017】

(ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良い。また、各残基は置換基を有していても良い。γ は -SO<sub>2</sub> -, -O-, -(S)<sub>n</sub> -, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> -, -CO-, -CONH-, 式 (a) のいずれか、又は存在しない場合を示す。n は 1 または 2 である。)

【0018】

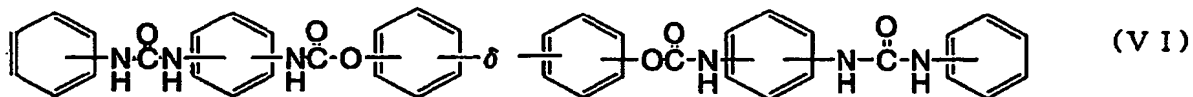


【化6】



【0019】

【化7】



【0020】

(ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良い。また、各残基は置換基を有していても良い。 $\delta$ は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}(\text{COOR}_1)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CR}_2\text{R}_3-$ のいずれか又は存在しない場合を示す。 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、はアルキル基を表し、 $n$ は1または2である。)

【0021】

第3の発明は、a)成分を含む分散液を40℃以上で加熱して得られた分散液を含有する発明1または発明2の組成物である。

第4の発明は、a)成分および以下のb)成分を液状媒体に分散した組成物において、すくなくともa)、b)成分のいずれか一方が、加熱処理をほどこされたものである組成物である。

b)ケイ酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、金属酸化物、金属水酸化物から選ばれる1種類以上の化合物

第5の発明は、a)成分のウレアウレタン化合物が、上記式(I)～(VI)のいずれかで示されるもののうちの1種以上である発明4の組成物である。

第6の発明は、b)成分がケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチル)ナトリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、水酸化マグネシウムから選ばれる一種以上である発明4または発明5の組成物である。

#### 【0022】

第7の発明は、a)成分を含む分散液を40℃以上で加熱して得られた分散液を含有する発明4から発明6いずれかの組成物である。

第8の発明は、b)成分を含む分散液を40℃以上で加熱して得られた分散液を含有する発明4から発明6いずれかの組成物である。

第9の発明は、a)成分を含む分散液を40℃以上で加熱して得られた分散液、およびb)成分を含む分散液を40℃以上で加熱して得られた分散液を含有する発明4から発明6いずれかの組成物である。

第10の発明は、b)成分の量がa)成分100重量部に対し1重量部以上50重量部未満である発明4から発明9いずれかの組成物である。

第11の発明は、発明1から発明10いずれかの組成物を含有する発色層を支持体上に設けた記録材料である。

第12の発明は、記録材料が感熱記録材料である発明11の記録材料である。

本願の組成物の着色抑制メカニズムについては、明確になっていないが、分散液に加熱処理を施す事によるa)成分の微粒子の失活による発色反応抑制やb)成分による発色反応阻害が起こっているのではないかと考えている。

#### 【発明の効果】

#### 【0023】

本発明の分散体組成物はウレアウレタン化合物及び無色または淡色の染料前駆体を含有する塗工液の経時的白色度低下を改良するとともに、該塗工液を使用して作製した感熱記録材料の地肌被り、特に高湿度条件下での地肌被り(耐湿地肌被り)を改良する効果を有する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0024】

本発明について以下、具体的に説明する。

本発明に係わるa)成分(以下、適宜、ウレアウレタン化合物と称する)は、分子中にウレア基(—NHCONH—基)とウレタン基(—NHCOO—基)がそれぞれ少なくとも1個以上存在する化合物を言う。

本発明に係わるウレアウレタン化合物は、分子中にウレア基とウレタン基が存在すればどのような化合物でもよいが、好ましくは式(I)～(VI)のいずれかで示されるウレアウレタン化合物である。より好ましくは芳香族化合物又は複素環化合物である。更に好ましくは分子中にウレア基とウレタン基の他にスルホン基(—SO<sub>2</sub>—基)またはアニリド基(—NHCO—基)がウレア基に直接結合せずに存在することが望ましい。これらウレアウレタン化合物の詳細は例えば国際公開番号WO00/14058に記載があり、そこに記載された方法に従って合成することができる。

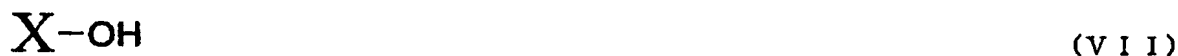
#### 【0025】

本発明に係わる式(I)～(VI)で示されるウレアウレタン化合物は、例えば以下に示す合成例に従って得られる化合物である。

式(I)のウレアウレタン化合物は、例えば一般式(VII)のOH基含有化合物と一般式(VIII)のイソシアナート化合物及び一般式(IX)のアミン化合物を、例えば下記反応式(A)にしたがって反応させることにより得ることができる。

【0026】

【化8】



【0027】

【化9】



【0028】

【化10】

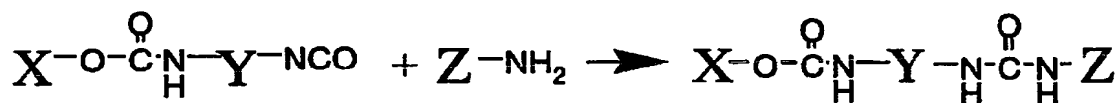
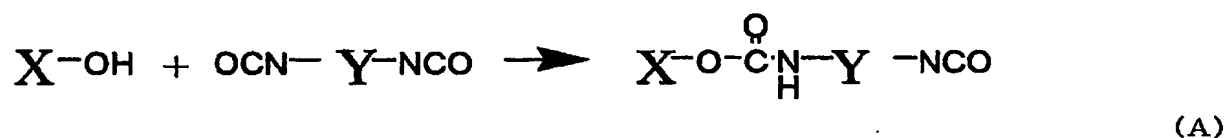


【0029】

(ここにX、Y、Zは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

【0030】

【化11】

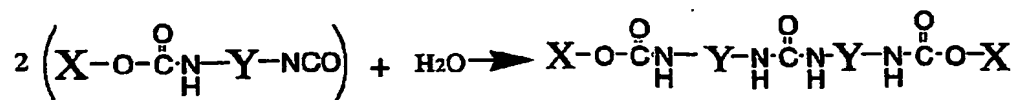
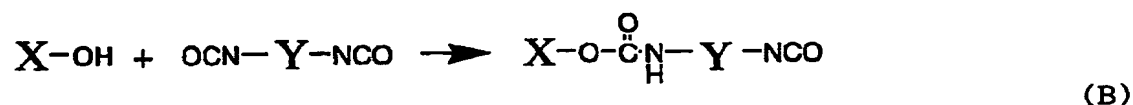


【0031】

式(II)のウレアウレタン化合物は、例えば一般式(VII)のOH基含有化合物と一般式(VIII)のイソシアナート化合物及び水を、例えば下記反応式(B)にしたがって反応させることにより得ることができる。

【0032】

【化12】



【0033】

式 (I I I) のウレアウレタン化合物は、例えば一般式 (V I I) の OH 基含有化合物と一般式 (V I I I) のイソシアナート化合物及び一般式 (X) のアミン化合物を、例えば下記反応式 (C) にしたがって反応させることにより得ることができる。

【0034】

【化13】

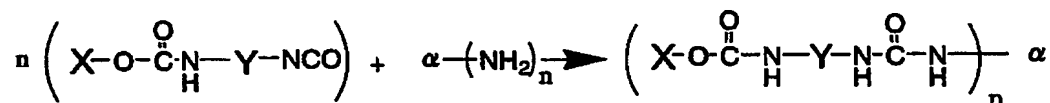


【0035】

(ここに  $\alpha$  は 2 価以上の価数を有する残基を表し、 $n$  は 2 以上の整数を表す。)

【0036】

【化14】



【0037】

式 (I V) のウレアウレタン化合物は、例えば一般式 (I X) のアミン化合物と一般式 (V I I I) のイソシアナート化合物及び一般式 (X I) の OH 基含有化合物を、例えば下記反応式 (D) にしたがって反応させることにより得ることができる。

【0038】

【化15】

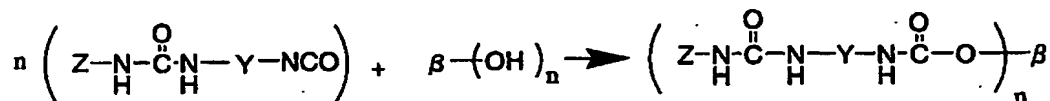
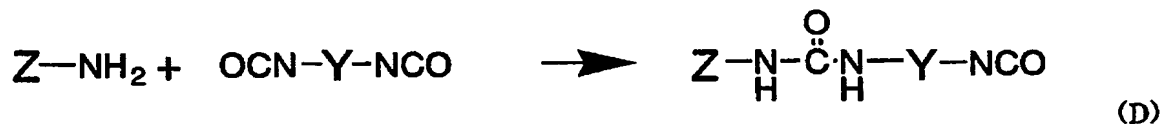


【0039】

(ここに  $\beta$  は 2 価以上の価数を有する残基を表し、 $n$  は 2 以上の整数を表す。)

【0040】

【化16】

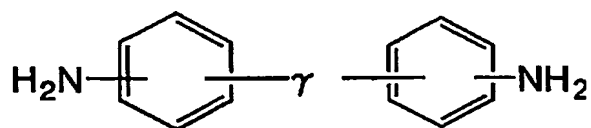


【0041】

式 (V) のウレアウレタン化合物は、例えばモノフェノール化合物とジイソシアナートフェニル化合物及び一般式 (X I I) のジアミン化合物を、例えば下記反応式 (E) にしたがって反応させることにより得ることができる。

【0042】

【化17】



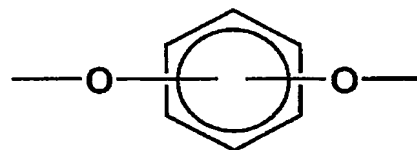
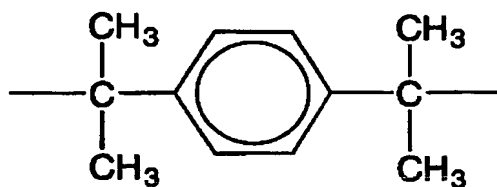
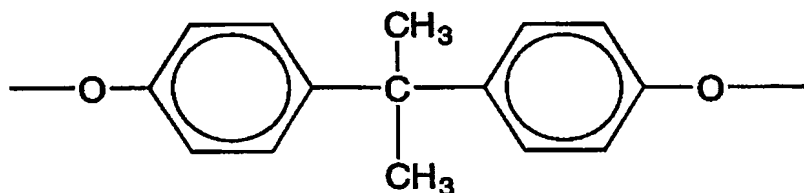
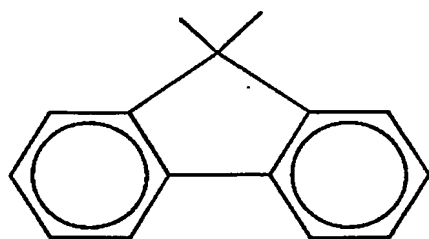
(XII)

【0043】

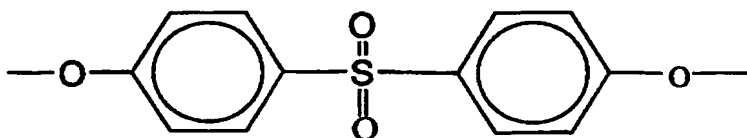
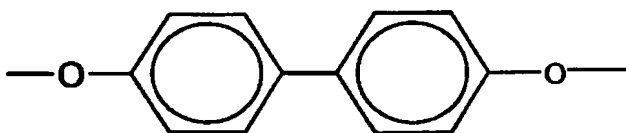
(ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良い。また、各残基は置換基を有していても良い。 $\gamma$ は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、式(a)のいずれか、又は存在しない場合を示す。 $n$ は1または2である。)

【0044】

【化18】

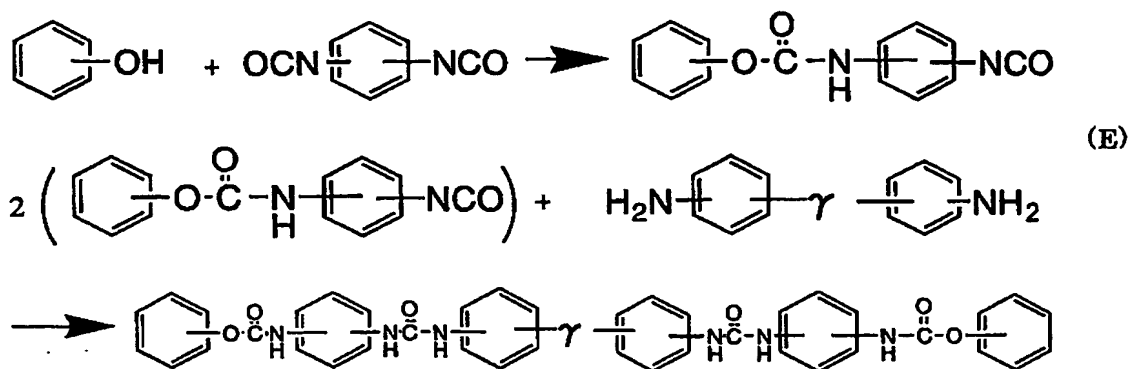


(a)



【0045】

【化19】

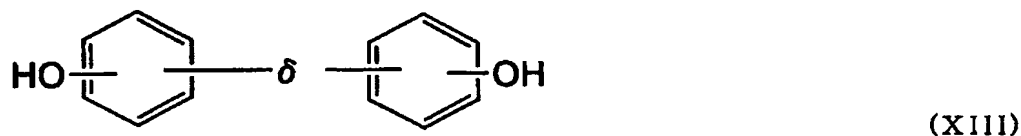


【0046】

式(VI)のウレアウレタン化合物は、例えばアニリン誘導体とジイソシアナートフェニル化合物及び一般式(XIII)のジヒドロキシ化合物を、例えば下記反応式(F)にしたがって反応させることにより得ることができる。

【0047】

【化20】

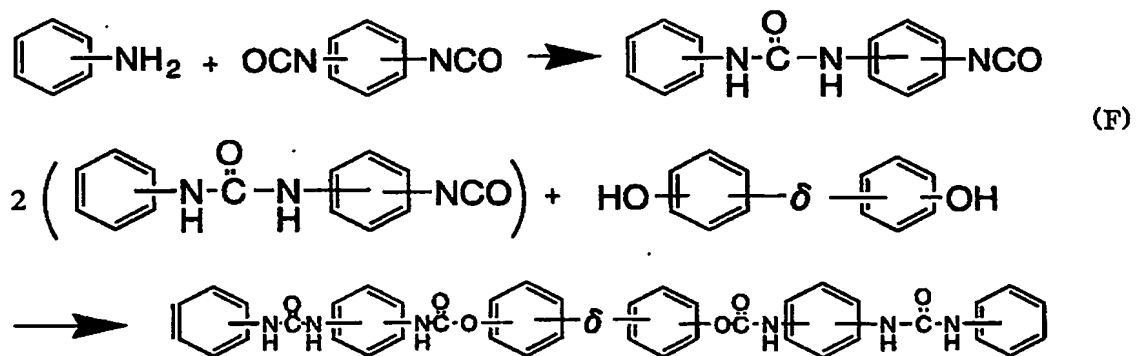


【0048】

(ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良い。また、各残基は置換基を有していても良い。 $\delta$ は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}(\text{COOR}_1)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CR}_2\text{R}_3-$ のいずれか又は存在しない場合を示す。 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ はアルキル基を表し、 $n$ は1または2である。)

【0049】

【化21】



【0050】

これら式(I)～(VI)のウレアウレタン化合物のうち、好ましいものは式(II)～(IV)の化合物であり、特に好ましいものは式(V)の化合物である。

本発明に係わるウレアウレタン化合物は、通常、常温固体の無色または淡色の化合物であり、分子量は5000以下であることが好ましく、さらには2000以下であることが好

ましい。また感熱記録材料においては融点を持ったウレアウレタン化合物の方が好ましく、融点は好ましくは40℃から500℃、特に好ましくは60℃から300℃の範囲にあることが望ましい。本発明においては、上記ウレアウレタン化合物の1種類以上、必要に応じて2種類以上を併用することもできる。

#### 【0051】

ウレアウレタン化合物分散液を含む組成物（以下、適宜、分散体組成物と称する）の調製法は特に制限されるものではないが、例えば以下の様にして行う。ウレアウレタン化合物を、分散能を有する水溶性高分子および／または陰イオン界面活性剤と共に水溶液中に予め予備分散しておき、この予備分散体を必要に応じてペイントシェイカー、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、ダイノミル、コロイドミル、サンドグライNDER等の粉碎機で適切な粒子径になるまで粉碎する事によりウレアウレタン化合物の分散液を調製し、これをそのまま、分散体組成物としてもちいることができる。

#### 【0052】

ウレアウレタン化合物分散液の加熱処理の条件は40℃以上で3時間以上行うことが好ましい。40℃以上から70℃以下の間の適切な温度で3時間以上加熱処理をする事が、より好ましい。40℃では12時間以上、60℃では6時間以上行うことが、さらに好ましい。40℃で3時間以下では白色度改良効果が小さく、70℃より高温では組成物の安定性が損なわれる虞がある。ウレアウレタン化合物分散液の加熱処理の方法は特に制限はないが、例えば、ウレアウレタン化合物を含む組成物を容器に入れ、攪拌羽等で攪拌しながら加温して行う方法やウレアウレタン化合物を含む組成物をペイントシェイカー、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、ダイノミル、コロイドミル、サンドグライNDER等の粉碎機で粉碎する過程で加温する方法などがある。

#### 【0053】

本発明に係わる、b)成分（以下、適宜、着色抑制剤と称する）は、ケイ酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、金属酸化物、金属水酸化物の事を言っており、例えば、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸カルシウム、リン酸亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、ケイ酸、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛などである。また塩の金属種が複数でもよく、例えばケイ酸アルミニウムカリウム、ケイ酸アルミニウムカルシウム、ケイ酸カルシウムナトリウム、ケイ酸マグネシウムカルシウムなどでもよい。またケイ酸塩のケイ素の一部をアルミニウムで置き換えたアルミノケイ酸塩、ケイ酸塩の一部をエステル化したケイ酸エステル化合物、リン酸塩の一部をエステル化したリン酸エステル化合物なども含まれる。

なかでも好ましくは、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*tert*-ブチル)ナトリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、水酸化マグネシウム、である。

#### 【0054】

本発明の組成物は、ウレアウレタン化合物と着色抑制剤を混合させることによりえられるものでもよい。その場合、着色抑制剤はウレアウレタン化合物を粉碎する前に混合させてもよいし、粉碎後に混合させてもよい。着色抑制剤をウレアウレタン化合物の粉碎前に混合させる方法としては、例えばウレアウレタン化合物の予備分散液中に着色抑制剤を混合させウレアウレタン化合物と同時に粉碎する方法などが挙げられる。またウレアウレタン化合物の粉碎後に混合させる方法としては、例えば粉碎後のウレアウレタン化合物の分散液中に着色抑制剤を粉体で添加する方法、ウレアウレタン化合物の分散液とは別に着色抑制剤の分散液を調製し、両者を混合する方法などが挙げられる。着色抑制剤の分散液を調製する際、必要に応じてペイントシェイカー、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、ダイノミル、コロイドミル、サンドグライNDER等の粉碎機で適切な粒子径になるまで粉碎してもよい。

## 【0055】

着色抑制剤の加熱処理の条件は40℃以上で3時間以上行うことが好ましい。40℃以上から70℃以下の間の適切な温度で3時間以上加熱処理をする事が、より好ましい。40℃では12時間以上、60℃では6時間以上行うことが、さらに好ましい。40℃で3時間以下では白色度改良効果が小さく、70℃より高温では組成物の安定性が損なわれる虞がある。着色抑制剤分散液の加熱処理方法は特に制限はないが、例えば、着色抑制剤を含む組成物を容器に入れ、攪拌羽等で攪拌しながら加温して行う方法や着色抑制剤を含む組成物をペイントシェイカー、ボールミル、振動ボールミル、アトライター、サンドミル、ダイノミル、コロイドミル、サンドグラインダー等の粉砕機で粉砕する過程で加温する方法などがある。

## 【0056】

ウレアウレタン化合物分散液と着色抑制剤分散液の両成分に加熱処理を行う場合、加熱処理はウレアウレタン化合物分散液と着色抑制剤分散液を各々個別に加熱処理を行っても良いが、ウレアウレタン化合物と着色抑制剤が共存している状態で加熱処理を行う事により塗工液の白色度低下改良効果、および／または記録材料の耐湿地肌被り性改良効果が更に大きくなる。ウレアウレタン化合物と着色抑制剤を同時に粉砕する場合は、粉砕の過程で加温して加熱処理を同時に行ってもよい。

## 【0057】

着色抑制剤の使用量としては、塗工液の白色度低下改良効果、および／または記録材料の耐湿地肌被り性改良効果の点から、ウレアウレタン化合物100重量部に対して1重量部以上から50重量部未満使用することが好ましく、更に好ましくは1重量部以上20重量部以下であり、50重量部以上では塗工液の白色度低下改良効果、および／または記録材料の耐湿地肌被り性改良効果に差が小さくなる。

## 【0058】

着色抑制剤は単独で使用しても、あるいは二種以上を併用して使用してもよい。また耐湿地肌被り性向上効果が公知であるヒンダードフェノール化合物やヒンダードアミン化合物を着色抑制剤と併用しても良い。耐湿地肌被り性向上効果が公知であるヒンダードフェノール化合物やヒンダードアミン化合物とは、例えば、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-トープチルフェニル)ブタン、トリス(2, 6-ジメチル-4-トープチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ドデカン酸ビス[2-(2-ヒドロキシベンゾイル)ヒドラジド]、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、などである。これらの耐湿地肌被り性向上効果が公知である化合物と本願の着色抑制剤併用すると更に効果的である。

## 【0059】

ウレアウレタン化合物および／または着色抑制剤を分散する際の分散剤の具体例を以下に記載する。

水溶性高分子の具体例としては、例えば、PVA、スルホン酸変性PVA、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルピロリドンまたはこれらの共重合体等の合成高分子、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩のようなセルロース系の高分子等が挙げられる。界面活性剤の具体例として、陰イオン性界面活性剤は、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリル硫酸エステル塩、芳香族スルホン酸誘導体(例えばアルキルベンゼンスルホン酸の塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸の塩、アルキルナフタレンスルホン酸の塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の



塩)、ポリカルボン酸誘導体(例えば、各種カルボキシル基含有単量体の重合または共重合物、またはこれらの混合物)、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルのようなものが挙げられ、非イオン性界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミドが挙げられ、両性界面活性剤は、アルキルベタイン、アミノオキサイド、イミダゾリニウムベタイン、その他ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン(例えば、エマール20T、花王製)、反応型陰イオン性界面活性剤(例えば、ラテムルS-180、ラテムルS-180A、花王製)、特殊高分子界面活性剤(例えば、ホモゲノールL-95、ホモゲノールL-100、花王製)が挙げられる。これらの分散剤は単独で用いても2種以上併用してよく、必要に応じ、さらに具体例に記載した分散剤以外の常用の水溶性高分子、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、例えばアルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アミノオキサイドなどと併用してもよい。

#### 【0060】

本発明の組成物を含有する塗工液を、塗布などの方法で何らかの支持体上に発色層を形成せしめることにより、記録材料とすることができるが、記録材料の製作にあたって、必要に応じ、公知の任意の添加剤が有効に用いられる。以下にこれらについて記載する。

発色層に用いられる無色または淡色の染料前駆体の一例であるロイコ染料は、既に感圧記録材料や感熱記録材料に用いられる公知の化合物であり、特に限定されるものではないが、例えば下記のもの挙げられる。

#### 【0061】

##### (1) トリアリールメタン系化合物

3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド等。

#### 【0062】

##### (2) ジフェニルメタン系化合物

4, 4-ビス-ジメチルアミノフェニルベンズヒドリルベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等。

##### (3) キサンテン系化合物

ローダミンBアニリノラクトム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクトム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3, 4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-

(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等。

#### 【0063】

##### (4) チアジン系化合物

ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等。

##### (5) スピロ系化合物

3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3,3-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト- (3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピラン等である。

また、3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3-ジエチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3-ジブチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3-ジブチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジエチルアミノフタリド)、3-ジエチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジエチルアミノフタリド)、3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジエチルアミノフタリド)、3-ジブチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジブチルアミノフタリド)、3,3-ビス[2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)エテンル]-4,5,6,7-テトラクロロフタリド等の近赤外に吸収領域を持つ化合物等である。

#### 【0064】

無色又は淡色の染料前駆体100重量部に対しウレアウレタン化合物は5~500重量部使用することが好ましく、さらに好ましくは20~300重量部である。ウレアウレタン化合物は、5重量部で染料前駆体を発色させるには十分であり、発色濃度も高い。また、ウレアウレタン化合物は、500重量部以下で過剰のウレアウレタンの化合物が残りにくく、経済的にも好ましい。

無色または淡色の染料前駆体の分散液は、加熱処理を行っても行わなくても構わないが、加熱処理を行うことにより塗工液の白色度低下改良効果、および/または記録材料の耐湿地肌被り性改良効果が改善される。

#### 【0065】

記録材料の発色感度を向上させる為に、組成物に熱可融性物質を含有させることができる。熱可融性物質は60℃~180℃の融点を有するものが好ましく、特に80℃~140℃の融点を有するものが好ましい。例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、N-メチロールステアリン酸アミド、β-ナフチルベンジルエーテル、N-ステアリルウレア、N,N'-ジステアリルウレア、β-ナフトエ酸フェニルエステル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、β-ナフトール(p-メチルベンジル)エーテル、1,4-ジメトキシナフタレン、1-メトキシ-4-ベンジルオキシナフタレン、N-ステアロイルウレア、p-ベンジルビフェニル、1,2-ジ(m-メチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(4-クロロフェノキシ)エタン、1,4-ブタンジオール

ルフェニルエーテル、ジメチルテレフタレート、メタターフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸（Pクロロベンジル）エステル、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸（4'-クロロベンジル）、1,2-ビス（4'-ヒドロキシ安息香酸）エチル、1,5-ビス（4'-ヒドロキシ安息香酸）ベンチル、1,6-ビス（4'-ヒドロキシ安息香酸）ヘキシル等が挙げられる。さらに、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、ジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロジフェニルジサルファイド、ジフェニルアミン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、1-(N-フェニルアミノ)ナフタレン、ベンジル、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン等を用いても良い。

#### 【0066】

前記熱可融性物質は、単独でも、あるいは二種以上を混合して使用してもよく、十分な熱応答性を得るためには、無色または淡色の染料前駆体に対して10~500質量%用いることが好ましく、さらに、20~300質量%用いることがより好ましい。

本発明の組成物において、さらに酸性顕色剤を加えることにより発色感度が向上し、鮮明な発色性能を有する分散体組成物が得られる。

#### 【0067】

本発明の組成物にさらに添加する酸性顕色剤としては、一般に使用される電子受容性の物質であるが、フェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体あるいはその金属化合物、サリチル酸誘導体又はその金属塩、N,N'-ジアリールチオ尿素誘導体、スルホニルウレア誘導体等が好ましい。特に好ましいものはフェノール誘導体であり、具体的には、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（ヒドロキシフェニル）ブタン、2,2-ビス（ヒドロキシフェニル）ペンタン、2,2-ビス（ヒドロキシフェニル）ヘプタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）酢酸ブチル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）酢酸ベンジル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（3-メチル-4-ヒドロキシフェニル）スルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、3,4-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、4-イソプロピルフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、4-イソプロピルオキシフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、ビス（2-アリル-4-ヒドロキシフェニル）スルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、4-イソプロピルフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、ビス（2-メチル-3-tert.-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）スルフィド、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸（4'-クロロベンジル）、1,2-ビス（4'-ヒドロキシ安息香酸）エチル、1,5-ビス（4'-ヒドロキシ安息香酸）ベンチル、1,6-ビス（4'-ヒドロキシ安息香酸）ヘキシル、3-ヒドロキシフタル酸ジメチル、没食子酸ステアリル、没食子酸ラウリルなどを挙げることができる。サリチル酸誘導体としては、サリチル酸メチル、サリチル酸エチル、サリチル酸イソアミル、サリチル酸イソペンチル、サリチル酸フェニル、サリチル酸ベンジル、4-n-オクチルオキシサリチル酸、4-n-ブチルオキシサリチル酸、4-n-ペンチルオキシサリチル酸、3-n-ドデシルオキシサリチル酸、3-n-オクオクタノイルオキシサリチル酸、4-n-オクチルオキシカルボニルアミノサリチル酸、4-n-オクタノイルオキシカルボニルアミノサリチル酸、サリチルアミド、サリチルアニリド等が挙げられる。またスルホニルウレア誘導体の例としては4,4-ビス（p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ）ジフェニルメタン、4,4-ビス（o-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ）ジフェニルメタン、4,4-ビス（p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ）ジフェニルスルフィド、4,4-ビス（p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ）ジフェニルエーテル、N-（p-トルエンスルホニル）-N'-フェニル尿素等のアリールスルホニルアミノウレイド基を一個以

上含有する化合物が挙げられる。

【0068】

無色または淡色の染料前駆体に対し、上記の酸性顕色剤は5～500質量%使用することが好ましく、さらに好ましくは20～300質量%である。酸性顕色剤が5質量%以上で染料前駆体の発色が良く、発色濃度も高い。また、酸性顕色剤500質量%以下で、酸性顕色剤が残りにくく、経済的にも有利であり好ましい。

【0069】

本発明の組成物に、さらにイソシアナート化合物を加えることにより保存性が向上する。本発明の分散体組成物に添加できるイソシアナート化合物としては、常温固体の無色または淡色の芳香族イソシアナート化合物または複素環イソシアナート化合物であり、例えば国際公開番号W000/14058に記載されたイソシアネート化合物の1種以上を添加できる。これらのイソシアナートは、必要に応じて、フェノール類、ラクタム類、オキシム類等との付加化合物である、いわゆるブロックイソシアナートのかたちで用いてもよく、ジイソシアナートの2量体、例えば1-メチルベンゼン-2, 4-ジイソシアナートの2量体、および3量体であるイソシアヌレートのかたちで用いてもよく、また、各種のポリオール等でアダクト化したポリイソシアナートとして用いることも可能である。また2, 4-トルエンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート等の水アダクトイソシアナート、フェノールアダクトイソシアナート、アミンアダクトイソシアナート等、特願平8-225445号明細書、特願平8-250623号明細書記載のイソシアナート化合物及びイソシアナートアダクト体化合物でもよい。

【0070】

無色または淡色の染料前駆体にたいしイソシアナート化合物は5～500質量%使用することが好ましく、さらに好ましくは20～200質量%である。イソシアナート化合物が5質量%以上で保存性の向上効果が十分であり、発色濃度も高い。また、イソシアナート化合物が500質量%以下で、過剰のイソシアナート化合物が残りにくく、経済的にも有利であり好ましい。

また、本発明の組成物にイミノ化合物を加えることにより一層保存性が向上する。

【0071】

本発明の組成物に添加できるイミノ化合物とは、少なくとも1個のイミノ基を有する常温固形の無色または淡色の化合物で、目的に応じて2種以上のイミノ化合物を併用することも可能である。これらの具体例として、例えば国際公開番号W000/14058に記載されたものが挙げられる。

これらの中でも特に、イミノイソインドリン誘導体が好ましく、さらに、1, 3-ジイミノ-4, 5, 6, 7-テトラクロロイソインドリン、3-イミノ-4, 5, 6, 7-テトラクロロイソインドリン-1-オン、1, 3-ジイミノ-4, 5, 6, 7-テトラプロモイソインドリンが好ましい。

無色または淡色の染料前駆体にたいしイミノ化合物は5～500質量%使用することが好ましく、さらに好ましくは20～200質量%である。イミノ化合物が5質量%以上で保存性の向上効果が発揮される。また、イミノ化合物が500質量%以下で、過剰のイミノ化合物が残りにくく、経済的にも有利であり好ましい。

【0072】

さらに本発明の組成物にアミノ化合物を加えることにより地肌及び印字の保存性が向上する。添加することができるアミノ化合物としては、少なくとも1個の1級あるいは2級あるいは3級のアミノ基を有する無色または淡色の物質であり、例えば国際公開番号W000/14058に記載されているような、アニリン誘導体、複素環系化合物、ヒンダードアミン化合物等が挙げられる。

アミノ化合物は、単独でも、あるいは二種以上を混合して使用しても良く、耐可塑性における印字保存性を向上させるためには無色または淡色の染料前駆体に対して1～500質量%であることが好ましい。アミノ化合物の含有量が、ウレアウレタン化合物に対して1質量%以上で印字保存性の向上が得られる。また、500質量%以下で使用すれば、

性能の向上は十分でコスト的にも有利である。

#### 【0073】

更に、地肌かぶりや熱応答性等の向上のために、N-ステアリル-N'-(2-ヒドロキシフェニル)ウレア、N-ステアリル-N'-(3-ヒドロキシフェニル)ウレア、N-ステアリル-N'-(4-ヒドロキシフェニル)ウレア、p-ステアロイルアミノフェノール、o-ステアロイルアミノフェノール、p-ラウロイルアミノフェノール、p-ブチルアミノフェノール、m-アセチルアミノフェノール、o-アセチルアミノフェノール、p-アセチルアミノフェノール、o-ブチルアミノカルボニルフェノール、o-ステアリルアミノカルボニルフェノール、p-ステアリルアミノカルボニルフェノール、1, 1, 3-トリス(3-tert.-ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3-tert.-ブチル-4-ヒドロキシ-6-エチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3, 5-ジ-tert.-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3-tert.-ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)プロパン、1, 2, 3-トリス(3-tert.-ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-テトラ(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラ(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(3-tert.-ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、1, 1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン等のフェノール化合物を添加することも可能である。

#### 【0074】

本発明の組成物は、感熱記録材料、感圧記録材料など種々の記録材料として使用することができるが、特に感熱記録材料として好適である。

記録材料が感熱記録材料である場合は、支持体上に加熱発色する感熱記録層を設ける必要がある。具体的には、上記のウレアウレタン化合物、ロイコ染料のごとき無色又は淡色の染料前駆体、熱可融性物質等を含有する分散体組成物と感熱記録層の形成に必要なその他の成分を分散液として調製し、混合して塗工液を調製し、さらに該塗工液を支持体上に塗工し感熱記録層を形成する。各分散液の調製は、これまでに挙げた種々の化合物から選ばれる1種または複数種を、水溶性高分子、界面活性剤など分散能を持つ化合物を含有する水溶液中でサンドグライNDER等で微粉碎することにより得られる。ここにおいて、ウレアウレタン化合物および／または着色抑制剤は本願発明で特定する組成物として用いることが必須である。分散液中の分散質の粒子径については特に限定されるものではないが、必要に応じて各分散体の粒子径は、0.1~10 $\mu$ m特に1 $\mu$ m前後とすることが好ましい。

#### 【0075】

感熱記録層中のその他成分としては、以下のものが挙げられる。

顔料としては、例えばケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化珪素、水酸化アルミニウム、尿素-ホルマリン樹脂等を含有させることもできる。顔料として一部の成分は本願の着色抑制剤と重複しているが、通常顔料は顔色剤100重量部に対して、50重量部から400重量部用いているにも関わらず、全く着色を抑制する機能は発現していない。しかし、驚くべきことに本願の着色抑制剤は、ウレアウレタン化合物および／または着色抑制剤に加熱処理を施すことにより着色抑制能を発現する。また着色抑制剤は、顔色剤100重量部に対して、1部以上50部未満であれば充分である。

#### 【0076】

またヘッド摩耗防止、スティッキング防止などの目的でステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスターワックス等のワックス類を、また、ジオク

チルスルホコハク酸ナトリウム等の分散剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、画像保存剤、退色抑制剤さらに界面活性剤、蛍光染料等も必要に応じて含有させることができる。

#### 【0077】

感熱記録層の形成に用いることができるバインダーとしては、例えば、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸3元共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性バインダー、およびスチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体などのラテックス系水不溶性バインダー等が挙げられる。

#### 【0078】

感熱記録層の支持体としては、紙が主として用いられるが、紙の他に各種織布、不織布、合成樹脂フィルム、ラミネート紙、合成紙、金属箔、あるいはこれらを組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができる。感熱記録層は単一の層で構成されていても複数で構成されていてもよい。例えば、各発色成分を一層ずつに含有させ、多層構造としてもよい。また、この感熱記録層上に、1層又は複数の層からなる保護層を設けてもよいし、支持体と感熱記録層の間に、1層又は複数の層からなる中間層を設けてもよい。この感熱記録層は、各発色成分あるいはその他の成分を微粉碎して得られる各々の水性分散液とバインダー等を混合し、支持体上に塗布、乾燥することにより得ることができる。塗布量は塗布液が乾燥した状態で1から15 g/m<sup>2</sup> が好ましい。

#### 【0079】

記録材料が感圧記録材料である場合は、例えば、米国特許第2505470号公報、同2712507号公報、同2730456号公報、同2730457号公報、同3418250号公報等に記載されているような形態をとることができる。すなわち、染料前駆体を単独、または、混合して、アルキル化ナフタレン、アルキル化ジフェニル、アルキル化ジフェニルメタン、アルキル化ジアリールエタン、塩素化パラフィン等の合成油、また、植物油、動物油、鉱物油等の単独または混合物からなる溶媒に溶解し、これをバインダー中に分散するか、またはマイクロカプセル中に含有させた分散液を支持体上にバインダー等と共に塗布することにより得る上用紙と、ウレアウレタン化合物（およびアミノ化合物あるいは／および顕色剤等）の分散体を塗布した下用紙の塗布面どうしを重ね合わせた感圧記録紙や、さらに片面にウレアウレタン化合物の分散体を塗布し、もう一面に染料前駆体を塗布した中用紙を、上記の上用紙と下用紙の間に挟んだ感圧記録紙、または、支持体の同一面に上記ウレアウレタン化合物および（およびアミノ化合物あるいは／および顕色剤）の分散体組成物と上記染料前駆体を含む分散体組成物を混合、あるいは多層に塗布したセルフタイプ、または、染料前駆体、ウレアウレタン化合物、（およびアミノ化合物あるいは／および顕色剤等）の何れをもマイクロカプセル化して混合塗布したセルフタイプ等種々の形態が可能である。

#### 【0080】

本発明の分散体組成物を感圧記録材料として使用する場合も、酸性顕色剤を加えることによって画像濃度が向上し鮮明な発色の感圧記録材料が得られるようになる。

その酸性顕色剤としては、やはり電子受容性の物質が用いられるが、その例としては、酸性白土、活性白土、アタパルジャイト、ペンナイト、ゼオライト、コロイダルシリカ、ケイ酸マグネシウム、タルク、ケイ酸アルミニウム等の無機化合物、あるいはフェノール、クレゾール、プチルフェノール、オクチルフェノール、フェニルフェノール、クロロフェノール、サリチル酸等、またはこれから誘導されるアルデヒド縮合ノボラック樹脂およびそれらの金属塩、3-イソプロピルサリチル酸、3-フェニルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、3,5-ジ-*t*-ブチルサリチル酸、3,5-ジ(α-メチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジ-*t*-オクチルサリチル酸、3-メチル-5-ベンジルサ

リチル酸、3, 5-ジ ( $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル) サリチル酸、3-フェニル-5- ( $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジル) サリチル酸等のサリチル酸誘導体及びこれらの金属塩等があげられる。酸性顕色剤として一部の無機化合物は本願の着色抑制剤と重複しているが、従来これらの化合物は染料前駆体を発色させる顕色剤として用いられており着色を抑制する機能は全く発現していなかった。しかし本願の着色抑制剤は、驚くべきことに、ウレアウレタン化合物および/または着色抑制剤に加熱処理を施すことにより、染料前駆体を発色させる顕色機能とは全く反対の着色を抑制する機能を発現する。

#### 【0081】

さらに本発明に係わる記録材料においては、ヒンダードフェノール化合物に代表される紫外線吸収剤、画像保存剤、退色防止剤、光安定剤等を記録層に含んでもよい。例えば1, 1, 3-トリス (3'-シクロヘキシル-4'-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル) ブタン、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、トリス (2, 6-ジメチル-4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、4, 4'-チオビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、*p*-オクチルフェニルサリシレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、テトラ (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボエート、ナトリウム-2, 2'-メチレンビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト等が挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0082】

本発明を実施例に基づいて説明する。

各物性の評価は以下の方法で行った。なお、説明中、部及び%は特に断らない限り、それぞれ質量部及び質量%を表す。

#### <耐湿地肌被り性>

感熱記録紙を作成し、該感熱記録紙を耐湿試験 (40℃、相対湿度90%雰囲気下に24時間放置) を行った。耐湿試験前後の未印字部 (地肌) の白色度 (W) を測定し、その変化量 ( $\Delta W$ ) から耐湿地肌性の改良効果を評価した。白色度はタッチパネル式カラーコンピューター SMT (スガ試験機製) で測定した。評価は白色度の変化量の小さいものを効果が高いとした。

評価 ○: 耐湿被り性改良効果著しくあり ( $\Delta W$ が3以下)  
 △: 耐湿被り性改良効果若干あり ( $\Delta W$ が3より大10以下)  
 ×: 耐湿被り性改良効果なし ( $\Delta W$ が10より大)

#### 【0083】

#### <分散体組成物の白色度>

無色又は淡色の染料前駆体を5%、顕色剤を10%、着色抑制剤を1%含有する分散液を調整し着色評価試料とした。この試料を用い、着色現象加速のために40℃条件下で3h放置し加速試験を行った。加速試験前後の試料の白色度 (W) を測定し、その変化量 ( $\Delta W$ ) から着色抑制剤の性能を評価した。白色度はタッチパネル式カラーコンピューター SMT (スガ試験機製) で測定した。評価は白色度の変化量の小さいものを効果が高いとした。

評価 ○: 白色度低下抑制効果著しくあり ( $\Delta W$ が5以下)  
 △: 白色度低下抑制効果若干あり ( $\Delta W$ が5より大10以下)  
 ×: 白色度低下抑制効果なし ( $\Delta W$ が10より大)

#### 【0084】

#### <粒度分布の測定>

分散体組成物の粒子径 ( $D_{50}$ ) は、SALD-7000 LASER DIFFRA

CTION PARTICLE SIZE ANALYZER (島津製作所製) で測定した。

#### <ウレアウレタン化合物の合成>

2, 4-トルエンジイソシアナート105.6g、フェノール68.4gに溶媒として酢酸エチル112.4gを加えた。これに4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン9.41gずつ8回に分割して添加しながら1時間攪拌した。反応液は白色スラリー状になった。次に、反応混合物に361.8gの酢酸エチルを添加して希釈した。希釈した反応混合物を30℃から60℃まで10℃/hで昇温しながら0.375%のトリエチルアミンの酢酸エチル溶液18.1gを30分かけて添加した。60℃に到達後は、60℃でさらに15時間反応を継続した。この反応混合物を60℃から30℃まで冷却し、2, 4-トルエンジイソシアナート15.8gを添加して、30℃で1時間攪拌し、反応を終了させた。次に減圧条件下で酢酸エチルを除去し、窒素雰囲気下65℃、約130torrで8時間減圧乾燥を行なうことにより、265gの白色結晶のウレアウレタン化合物(以下UUと記述)が得られた。

【0085】

#### [実施例1]

顔色剤UU52.5g、ゴーセランL3266(スルホン酸変性PVA, 日本合成化学製)水溶液97.5g及びガラスビーズ(φ0.710mm~0.990mm)をメスシリンダーで150ml量りとして400mlのベッセル容器に入れ、回転数2000rpmで3時間サンドグライNDER(アイメックス社製)で粉碎・分散した。ガラスビーズをろ別し、回収した35%UU分散液の平均粒径は0.34μmであった。

35%のUU分散液を100mlフラスコに入れ、ウォーターバスを用いてフラスコ内温が60℃になるように維持し、スリーワンモーターで250rpmで24時間攪拌することによりUUを加熱処理した。

【0086】

染料前駆体染料の3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン(以下ODB2と記述)52.5g、5.38%のゴーセランL3266(スルホン酸変性PVA, 日本合成化学製)水溶液97.5g及びガラスビーズ(φ0.710mm~0.990mm)をメスシリンダーで150ml量りとして400mlのベッセル容器に入れ、回転数2000rpmで3時間サンドグライNDER(アイメックス社製)で粉碎・分散した。ガラスビーズをろ別した後、得られた分散液を、200mlフラスコに入れ、ウォーターバスを用いてフラスコ内温が40℃になるように維持し、スリーワンモーターで250rpmで24時間攪拌することによりODB2を加熱処理した。これにより得られた35%ODB2分散液の平均粒径は0.49μmであった。

【0087】

増感剤ジフェニルスルホン(以下DPと記述)52.5g、5.38%のゴーセランL3266(スルホン酸変性PVA, 日本合成化学製)水溶液97.5g及びガラスビーズ(φ0.710mm~0.990mm)をメスシリンダーで150ml量りとして400mlのベッセル容器に入れ、回転数2000rpmで3時間サンドグライNDER(アイメックス社製)で粉碎・分散した。ガラスビーズをろ別し、35%DP分散液を得た。このとき得られたDP分散液の平均粒径は0.60μmであった。

また、炭酸カルシウム10gを水30gと混合してマグネチックスターラーで攪拌分散して、25%炭酸カルシウム分散液を得た。

【0088】

感熱紙の耐湿地肌被り性の評価は、以下のような手順で行った。

これらの分散液を、UUが30部(すべて乾体基準。以下同様)、ODB2が15部、DPが30部、炭酸カルシウムが20部、さらにステアリン酸亜鉛(中京油脂製ハイドリンZ-7-30)が10部、さらにポリビニルアルコール(クラレ製ポパールPVA110.15%水溶液に調整して使用した。)が10部の割合になるように調整し攪拌混合して塗工液を得た。



この塗工液を  $50 \text{ g/m}^2$  の秤量をもつ原紙上にバコーターで塗布し、乾燥後スーパーカレンダーで処理して感熱記録紙を得た。このときの塗布量は、ODB2換算で、 $0.40 \text{ g/m}^2$  であった。

【0089】

こうして作製した感熱紙を  $40^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $90\%$  雰囲気下に  $24$  時間放置し、その前後の地肌白色度を測定することにより感熱紙の耐湿地肌の被り性を評価した。結果は表 1 に示した。

また、分散体組成物の白色度については以下のような手順で評価した。

加熱処理した UU が  $10\%$ 、加熱処理した ODB2 が  $5\%$  となるように調整し評価試料を得た。この評価試料を着色加速試験 ( $40^\circ\text{C}$  条件下で  $3 \text{ h}$  放置) して、その前後の白色度を測定した。結果は表 1 に示した。

【0090】

[実施例 2]

実施例 1 において UU の粉碎・分散時に  $5.38\%$  のゴーセラン L3266 水溶液  $97.5 \text{ g}$  の代わりに  $5.38\%$  のメトローズ 60SH03 (ヒドロキシルプロピルメチルセルロース, 信越化学工業製) 水溶液  $48.75 \text{ g}$  と  $5.38\%$  のデモール T ( $\beta$ -ナフトレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩, 花王製) 水溶液  $48.75 \text{ g}$  を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 1 に示した。

【0091】

[実施例 3]

実施例 1 に UU30 部に対して着色抑制剤としてケイ酸マグネシウムを 3 部添加した事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 1 に示した。

なお、着色抑制剤の調整は以下の様にして行い、UU の加熱処理後に添加した。

ケイ酸マグネシウム (和光純薬工業 試薬) を  $2 \text{ g}$ 、 $2.5\%$  のゴーセラン L3266 (スルホン酸変性 PVA, 日本合成化学製) 水溶液  $8 \text{ g}$ 、及びアルミナビーズ ( $\phi 3 \text{ mm}$ )  $60 \text{ g}$  をポリ容器に量り取り、ペイントシェイカー (浅田鉄工製) で  $12$  時間粉碎し  $20\%$  ケイ酸マグネシウム分散液を得た。

【0092】

[実施例 4]

実施例 3 においてケイ酸マグネシウムの代わりにリン酸  $2, 2'$ -メチレンビス ( $4, 6$ -ジ-*tert*-ブチル) ナトリウム (旭電化製 アデカアークルズ F-85) を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 1 に示した。

【0093】

[実施例 5]

実施例 3 においてケイ酸マグネシウムの代わりに酸化チタン (チタン工業製 KA15) を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 1 に示した。

【0094】

[実施例 6]

実施例 3 においてケイ酸マグネシウムの代わりに炭酸カルシウム (白石カルシウム工業製カルライト KT) を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 1 に示した。

【0095】

[実施例 7]

実施例 3 においてケイ酸マグネシウムの代わりに硫酸カルシウム (和光純薬工業 試薬) を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 1 に示した。

## 【0096】

## [実施例 8]

実施例 3 において UU の加熱処理を除いた事、及びケイ酸マグネシウムを加熱処理した事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 1 に示した。

なお、着色抑制剤の調整は以下の様に行った。

実施例 3 と同一の方法で着色抑制剤を分散した後、得られた分散液を 50 ml ポリ容器に分取し、ウォーターバスを用いてポリ容器内温が 60℃ になるように維持し、マグネチックスターラーで 24 時間攪拌することにより着色抑制剤を加熱処理した。

## 【0097】

## [実施例 9]

実施例 8 においてケイ酸マグネシウムの代わりにリン酸 2, 2'-メチレンビス (4, 6-ジ-*tert*-ブチル) ナトリウム (旭電化製 アデカアークルズ F-85) を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 1 に示した。

## 【0098】

## [実施例 10]

実施例 8 においてケイ酸マグネシウムの代わりに酸化チタン (チタン工業製 KA15) を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 1 に示した。

## 【0099】

## [実施例 11]

実施例 8 においてケイ酸マグネシウムの代わりに炭酸カルシウム (白石カルシウム工業製カルライト KT) を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 1 に示した。

## 【0100】

## [実施例 12]

実施例 8 においてケイ酸マグネシウムの代わりに硫酸カルシウム (和光純薬工業 試薬) を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 1 に示した。

## 【0101】

## [実施例 13]

実施例 3 において UU とケイ酸マグネシウムをお互いの共存下で熱処理を行った事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 1 に示した。

なお、UU とケイ酸マグネシウムの熱処理は以下の様に行った。

UU とケイ酸マグネシウムの含有重量比が UU/ケイ酸マグネシウム = 10/1 になるように 35% の UU 分散液と 20% のケイ酸マグネシウム分散液を混合した。その後、その分散液を 100 ml フラスコに入れ、ウォーターバスを用いてフラスコ内温が 60℃ になるように維持し、スリーワンモーターで 250 rpm で 24 時間攪拌することにより UU 及びケイ酸マグネシウムを加熱処理した。

## 【0102】

## [実施例 14]

実施例 13 においてケイ酸マグネシウムの代わりに酸化マグネシウム (和光純薬工業 試薬) を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 1 に示した。

## 【0103】

## [実施例 15]

実施例 13 においてケイ酸マグネシウムの代わりに炭酸マグネシウム (神島化学工業製金星) を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評

価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表1に示した。

【0104】

[実施例16]

実施例13においてケイ酸マグネシウムの代わりにリン酸マグネシウム（和光純薬工業 試薬）を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表1に示した。

【0105】

[実施例17]

実施例13においてケイ酸マグネシウムの代わりに水酸化マグネシウム（和光純薬工業 試薬）を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表1に示した。

【0106】

[実施例18]

実施例13においてケイ酸マグネシウムの代わりに酸化アルミニウム（STREM CHEMICALS 試薬）を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表1に示した。

【0107】

[実施例19]

実施例13においてケイ酸マグネシウムの代わりにケイ酸カルシウム（和光純薬工業 試薬）を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表1に示した。

【0108】

[実施例20]

実施例13においてケイ酸マグネシウムの代わりに炭酸カルシウム（白石カルシウム工業製カルライトKT）を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表1に示した。

【0109】

[実施例21]

実施例13においてケイ酸マグネシウムの代わりに硫酸カルシウム（和光純薬工業 試薬）を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表1に示した。

【0110】

[実施例22]

実施例13においてケイ酸マグネシウムの代わりに酸化チタン（チタン工業製KA15）を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表1に示した。

【0111】

[実施例23]

実施例13においてUUの粉碎・分散時に5.38%のゴーセランL3266水溶液97.5gの代わりに5.38%のメトロズ60SH03水溶液48.75gと5.38%のデモールT水溶液48.75gを用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表1に示した。

【0112】

[実施例24]

実施例23においてケイ酸マグネシウムの代わりにリン酸2, 2'-メチレンビス（4, 6-ジ-*tert*-ブチル）ナトリウム（旭電化製アデカアークルズF-85）を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表1に示した。

## 【0113】

## [実施例 25]

実施例 23 においてケイ酸マグネシウムの代わりに炭酸カルシウム（白石カルシウム工業製カルライト K T）を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 1 に示した。

## 【0114】

## [実施例 26]

実施例 23 においてケイ酸マグネシウムの代わりに硫酸カルシウム（和光純薬工業 試薬）を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 1 に示した。

## 【0115】

## [実施例 27]

実施例 23 においてケイ酸マグネシウムの代わりに酸化チタン（チタン工業製 K A 1 5）を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 1 に示した。

## 【0116】

## [実施例 28]

実施例 13 においてケイ酸マグネシウムの代わりに 1, 1, 3-トリス（2-メチルー 4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ブタン（旭電化製アデカアークルズ D H-37）を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 2 に示した。

## 【0117】

## [実施例 29]

実施例 13 においてケイ酸マグネシウムの代わりに 1, 1, 3-トリス（2-メチルー 4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル）ブタン（旭電化製アデカアークルズ D H-43）を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 2 に示した。

## 【0118】

## [実施例 30]

実施例 13 においてケイ酸マグネシウムの代わりに トリス（2, 6-ジメチルー 4-tert-ブチルー 3-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート（旭電化製アデカアークルズ D H-48）を用いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い、感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 2 に示した。

## 【0119】

## [比較例 1]

実施例 1 において U U の加熱処理の工程を除いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 3 に示した。

## 【0120】

## [比較例 2]

実施例 2 において U U の加熱処理の工程を除いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 3 に示した。

## 【0121】

## [比較例 3]

実施例 13 において U U 及びケイ酸マグネシウムの熱処理の工程を除いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 3 に示した。

## 【0122】

## [比較例 4]

実施例 14 において UU 及び酸化マグネシウムの熱処理の工程を除いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 3 に示した。

【0123】

[比較例 5]

実施例 15 において UU 及び炭酸マグネシウムの熱処理の工程を除いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 3 に示した。

【0124】

[比較例 6]

実施例 16 において UU 及びリン酸マグネシウムの熱処理の工程を除いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 3 に示した。

【0125】

[比較例 7]

実施例 17 において UU 及び水酸化マグネシウムの熱処理の工程を除いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 3 に示した。

【0126】

[比較例 8]

実施例 18 において UU 及び酸化アルミニウムの熱処理の工程を除いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 3 に示した。

【0127】

[比較例 9]

実施例 19 において UU 及びケイ酸カルシウムの熱処理の工程を除いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 3 に示した。

【0128】

[比較例 10]

実施例 20 において UU 及び炭酸カルシウムの熱処理の工程を除いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 3 に示した。

【0129】

[比較例 11]

実施例 21 において UU 及び硫酸カルシウムの熱処理の工程を除いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 3 に示した。

【0130】

[比較例 12]

実施例 22 において UU 及び酸化チタンの熱処理の工程を除いた事以外は同一の方法で分散液の調整を行い感熱紙の耐湿地肌被り性の評価および分散体組成物の白色度の測定を行った。結果は表 3 に示した。

【0131】

【表 1】

	a) 成分		b) 成分			耐湿 地肌 被り性	分散体 組成物 白色度
	分散剤	熱処理	名称	分散剤	熱処理	評価 <sup>1)</sup>	評価 <sup>2)</sup>
実施例 1	L <sup>3)</sup>	あり	—	—	—	△	△
実施例 2	60/T <sup>4)</sup>	あり	—	—	—	△	△
実施例 3	L	あり	ケイ酸マグ ネシウム	L	なし	○	○
実施例 4	L	あり	F-85	L	なし	△	△
実施例 5	L	あり	酸化チタン	L	なし	△	△
実施例 6	L	あり	炭酸カルシ ウム	L	なし	△	△
実施例 7	L	あり	硫酸カルシ ウム	L	なし	△	△
実施例 8	L	なし	ケイ酸マグ ネシウム	L	あり	△	△
実施例 9	L	なし	F-85	L	あり	△	△
実施例 10	L	なし	酸化チタン	L	あり	△	△
実施例 11	L	なし	炭酸カルシ ウム	L	あり	△	△
実施例 12	L	なし	硫酸カルシ ウム	L	あり	△	△
実施例 13	L	あり	ケイ酸マグ ネシウム	L	あり	○	○
実施例 14	L	あり	酸化マグネ シウム	L	あり	○	○
実施例 15	L	あり	炭酸マグネ シウム	L	あり	○	○
実施例 16	L	あり	リン酸マグ ネシウム	L	あり	△	○
実施例 17	L	あり	水酸化マグ ネシウム	L	あり	○	○
実施例 18	L	あり	酸化アルミ ニウム	L	あり	△	○
実施例 19	L	あり	ケイ酸カル シウム	L	あり	○	○
実施例 20	L	あり	炭酸カルシ ウム	L	あり	○	○
実施例 21	L	あり	硫酸カルシ ウム	L	あり	△	○
実施例 22	L	あり	酸化チタン	L	あり	△	○
実施例 23	60/T	あり	ケイ酸マグ ネシウム	L	あり	○	○
実施例 24	60/T	あり	F-85	L	あり	○	○
実施例 25	60/T	あり	炭酸カルシ ウム	L	あり	○	○
実施例 26	60/T	あり	硫酸カルシ ウム	L	あり	○	○
実施例 27	60/T	あり	酸化チタン	L	あり	○	○

【0132】

【表 2】

	a) 成分		添加剤			耐湿 地肌 被り性	分散体 組成物 白色度
	分散剤	熱処理	名称	分散剤	熱処理	評価 <sup>1)</sup>	評価 <sup>2)</sup>
実施例 28	L <sup>3)</sup>	あり	DH-37	L	あり	△	△
実施例 29	L	あり	DH-43	L	あり	△	△
実施例 30	L	あり	DH-48	L	あり	△	△

【0133】

【表 3】

	a) 成分		b) 成分			耐湿 地肌 被り性	分散体 組成物 白色度
	分散剤	熱処理	名称	分散剤	熱処理	評価 <sup>1)</sup>	評価 <sup>2)</sup>
比較例 1	L <sup>3)</sup>	なし	—	—	—	×	×
比較例 2	60/T <sup>4)</sup>	なし	—	—	—	×	×
比較例 3	L	なし	ケイ酸マグ ネシウム	L	なし	×	×
比較例 4	L	なし	酸化マグネ シウム	L	なし	×	×
比較例 5	L	なし	炭酸マグネ シウム	L	なし	×	×
比較例 6	L	なし	リン酸マグ ネシウム	L	なし	×	×
比較例 7	L	なし	水酸化マグ ネシウム	L	なし	×	×
比較例 8	L	なし	酸化アルミ ニウム	L	なし	×	×
比較例 9	L	なし	ケイ酸カル シウム	L	なし	×	×
比較例 10	L	なし	炭酸カルシ ウム	L	なし	×	×
比較例 11	L	なし	硫酸カルシ ウム	L	なし	×	×
比較例 12	L	なし	酸化チタン	L	なし	×	×

1) 感熱記録紙の耐湿試験 (40℃×90%RH雰囲気下に24時間放置) 前後の未印字部 (地肌) の白色度 (W) を測定し、その変化量 (ΔW) から耐湿地肌性の改良効果を評価した。

○: 耐湿被り性改良効果著しくあり (ΔWが3以下)

△: 耐湿被り性改良効果若干あり (ΔWが3より大10以下)

×: 耐湿被り性改良効果なし (ΔWが10より大)

2) 加速試験前後の分散液の白色度 (W) を測定し、その変化量 (ΔW) から着色抑制剤の性能を評価した。

○: 白色度低下抑制効果著しくあり (ΔWが5以下)

△: 白色度低下抑制効果若干あり (ΔWが5より大10以下)

×: 白色度低下抑制効果なし (ΔWが10より大)

3) L: ゴーセラン L3266 (スルホン酸変性PVA, 日本合成化学製)

4) 60/T: メトロース 60SH03 (ヒドロキシルプロピルメチルセルロース, 信越化学工業製) とデモール T (β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩, 花王製) を併用

【産業上の利用可能性】

【0134】

本発明は、ウレアウレタン化合物及び無色または淡色の染料前駆体を含有する塗工液の

経時的白色度低下を改良するとともに、該塗工液を使用して作製した感熱記録材料の地肌被り、特に高湿度条件下での地肌被り（耐湿地肌被り）を改良できるウレアウレタン化合物を含有する記録材料、特に感熱記録材料として好適である。



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 本発明は、ウレアウレタン化合物及び無色または淡色の染料前駆体を含有する塗工液の経時的白色度低下を改良するとともに、該塗工液を使用して作製した感熱記録材料の地肌被り、特に高湿度条件下での地肌被り（耐湿地肌被り）を改良できるウレアウレタン化合物を含有する分散体組成物を提供すること。

【解決手段】 ウレアウレタン化合物を含有する分散体組成物を作製するに際し、ウレアウレタン化合物に加熱処理を施す事、又はウレアウレタン化合物若しくは着色抑制剤としてケイ酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、金属酸化物、金属水酸化物から選ばれる1種類以上の化合物に加熱処理を施す事。

【選択図】 選択図なし

特願 2 0 0 3 - 3 6 3 5 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 3 0 4 6 3 1 4 ]

1. 変更新月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社